

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-177446

(43)Date of publication of application : 11.09.1985

(51)Int.Cl. G11B 7/24
B41M 5/26
G11C 13/04

(21)Application number : 59-031458

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>

(22)Date of filing : 23.02.1984

(72)Inventor : FUNAKOSHI NORIHIRO

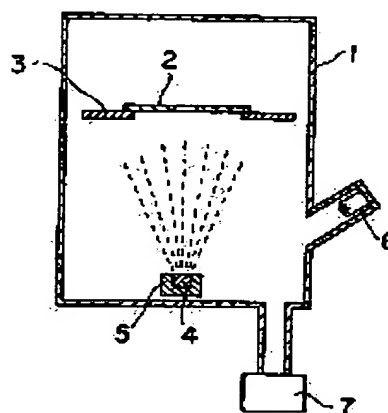
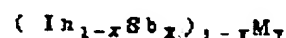
(54) OPTICAL DISK RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical disk recording medium which permits easy recording, reproducing, erasing and rerecording of information and has high phase stability of a recording state by forming an alloy layer consisting of In and Sb or In and Sb and a specific metal within a specific compsn. range.

CONSTITUTION: The alloy film expressed by the formula $(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)_1 - r\text{M}_r$ (X is 55wt% \leq X \leq 80 wt%, Y is 0wt% \leq Y \leq 20wt%, M is \geq 1 kinds selected from Au, Ag, Cu, Pd, Pt, Al, Si, Ge, Ga, Sn, Te, Se and Bi) is deposited by evaporation on a substrate 2 consisting of polymethyl methacrylate, etc. by irradiating an electron beam from, for example, an electron beam generating source 6 on an alloy material 4 contained in a crucible 5. A protecting film consisting of fluoride such as MgF₂, AlF₃ or the like or oxide such as TeO₃, TiO₂ or the like is then provided on an alloy layer. The suitable selection of the compsn. between 120W160°

C phase transition temp. of the alloy layer is thus made possible. The recording medium which requires less writing energy and permits stable repeated erasing and writing in the recording phase is obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-177446

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月11日

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26
G 11 C 13/04A-8421-5D
7447-2H
7341-5B

審査請求 有 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光ディスク記録媒体

⑯ 特 願 昭59-31458

⑰ 出 願 昭59(1984)2月23日

⑱ 発 明 者 船 越 宣 博 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話公社茨城電気通信研究所内

⑲ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

⑳ 代 理 人 弁理士 光石 士郎 外1名

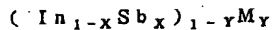
明 細 書

1. 発明の名称

光ディスク記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



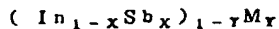
で表わされる組成の合金膜を記録層に有することを特徴とする光ディスク記録媒体。ただし一般式におけるX、Yはそれぞれ

$$55 \text{ 重量} \% \leq X \leq 80 \text{ 重量} \%,$$

$$0 \text{ 重量} \% \leq Y \leq 20 \text{ 重量} \%$$

であり、MはAu、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、SeおよびBiのうちから選んだ少なくとも一種を表わす。

(2) 一般式



で表わされる組成の合金膜を記録層に有し、さらに記録層上面にTeO₂、V₂O₅、V₂O₃、TiO₂、SiO₂などの酸化物又はMgF₂、CeF₃、AlF₃などの弗化物のうちから選んだ少くとも

も一種を保護膜として積層したことを特徴とする光ディスク記録媒体。ただし、一般式におけるX、Yはそれぞれ

$$55 \text{ 重量} \% \leq X \leq 80 \text{ 重量} \%,$$

$$0 \text{ 重量} \% \leq Y \leq 20 \text{ 重量} \%$$

であり、MはAu、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、SeおよびBiのうちから選んだ少くとも一種を表わす。

3. 発明の詳細な説明

<技術分野>

本発明は書き換え可能な、新規な書き込み・再生用光ディスク記録媒体に関する。

<従来技術>

光ディスクは、当初情報に応じて基板上に形成した凹凸状ビット列を記録層とし、ビット列を光学的にピックアップして情報を再生するものであつた。しかし、固体の相転移を利用した記録方式が開発されるに至り、単に再生するだけでなく、情報の書き込みおよびその再生の両者をレーザ光で行い、1ビットを約2μ角に書

き込むことができ、現在の高密度磁気ディスクと比較しても1桁以上高い記録密度を実現できるようになった。また、磁気ディスクと異なり、情報を非接触で書き込み、再生および高速ランダムアクセスできるため、ディスクの記録面を劣化させるおそれがない。また、容易に記録面を密封して保護する構造にすることができ、ホコリ、傷などの影響を受けないようにすることができるとの利点をもっている。

書き換え可能で、書き込み・再生用光ディスクの記録媒体として従来からTeあるいは TeO_x （ただし、 $0 < x < 2$ ）が知られている。これらの記録媒体は、レーザ光照射された部分の温度を融点以上になるように短時間照射すると、光照射部分が非結晶化状態として記録され、レーザ照射部分を結晶化温度をやや上回る温度となるように長時間照射すると結晶状態にもどり記録を消去することができ、書き換え可能である。しかし、Teはその結晶化温度が $10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ であるため、非結晶化状態が安定せず、

記録情報の保存性の点で難があつた。他方、 TeO_x （ただし、 $0 < x < 2$ ）は、非晶質相の安定化のために、Sn、Ge等の不純物を加え、結晶化温度をコントロールすると共に、活性化エネルギーの増大により安定化させていた。しかし、 TeO_x は酸素濃度のコントロールが難しく、また異種元素添加を行うため、製造の再現性に乏しい欠点があつた。さらに、これらの材料は熔融状態において、蒸気圧が高く、光ディスクの記録媒体として使用するときには、書き込み、再生、書き換え毎に材料が飛散し、繰り返し使用上欠点があつた。

本発明者は、従来の光ディスク記録媒体における上述の事情に鑑み、光ディスク記録媒体について研究を重ねた結果、 $(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)_{1-y}\text{M}_y$ 系合金（ただし、 M_y はAu、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、SeおよびBiのうちから選んだ少くとも一種。）は、熔融状態~~融点 $5-0-0^\circ\text{C} \sim 6-7-0^\circ\text{C}$ 程度~~から室温まで $10^5^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上の冷却速度で急冷す

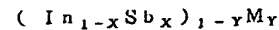
ると擬安定相（以下、「 π 相」という。）になるが、徐冷するときには、InSbとSbの混相（平衡相）に転移し、しかも π 相にあるときは混相のときの反射率よりも10～20%高くなるだけでなく、 π 相自体の安定性が高いことを知つた。しかも、 π 相にある $(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)_{1-y}\text{M}_y$ 系合金は相転移温度（百数十度C。）に加熱すると混相に転移させることができ、書き込んだ情報を消去し、再書き込み（書き換え）が容易であることを発見し、本発明を完成することができた。

<発明の目的>

すなわち、本発明は情報の書き込み、その再生、消去が容易であると共に、記録状態の相安定性が高く、しかも繰り返し書き込み、再生および消去が可能な光ディスク記録媒体を提供することを目的とする。

<発明の構成>

上記目的を達成するための本発明の光ディスク記録媒体は、一般式



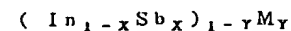
で表わされる組成の合金膜を記録層に有することを特徴とするものである。ただし、上記一般式におけるX、Yはそれぞれ

$$55 \text{ 重量} \% \leq X < 80 \text{ 重量} \%$$

$$0 \text{ 重量} \% \leq Y \leq 20 \text{ 重量} \%$$

であり、MはAu、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、SeおよびBiのうちから選んだ少くとも1種を表わす。

また、一般式



で表わされる組成の合金膜を記録層に有し、さらに記録層上面に TeO_2 、 V_2O_5 、 V_3O_5 、 TiO_2 、 SiO_2 などの酸化物又は MgF_2 、 CeF_3 、 AlF_3 などの弗化物のうちから選んだ少くとも一種を保護膜として積層したことをも特徴とするものである。ただし、一般式におけるX、Yはそれぞれ

$$55 \text{ 重量} \% \leq X \leq 80 \text{ 重量} \%$$

$$0 \text{ 重量} \% \leq Y \leq 20 \text{ 重量} \%$$

であり、MはAu、Ag、Cu、Pd、Pt、Al、Si、Ge、Ga、Sn、Te、SeおよびBiのうちから選んだ少くとも一種を嵌め込む。

上記一般式 $(In_{1-x}Sb_x)_{1-y}My$ 系合金は、Sbの添加量が55重量%より少なくなると第1図に示す範囲Bのごとく混相を形成し、 π 相(第1図に示すAの範囲の組成のもの。)を形成しなくなり、80重量%を超えるとSbの単一相 ϵ となり混相を形成しなくなるため、 π 相および混相間の相転移を利用した情報の書き込み、再生および書き替えができなくなる。

$(In_{1-x}Sb_x)_{1-y}My$ 系合金において、Myの添加量Yが20重量%を超えたときも合金は π 相を形成しなくなり、上述の場合と同じように相転移による情報の書き込み、再生および書き替えができなくなる。さらに、添加金属M組成対相転移温度との関係では第2図に示すごとく、Te、SeおよびBiの場合は曲線a、b間に挟まれる範囲I内で、これら金属の種類組合せにより種々に変えることができ、Au、Ag、

Cu、PdおよびPtの場合は曲線e、fに挟まれる範囲II内で変えることができ、Al、Si、Ge、GaおよびSnの場合は曲線cおよびdに挟まれる範囲III内で変えることができる。さらに、範囲I、IIおよびIIIの相転移温度を示す各グループの金属のうち、異種範囲に属する金属の組合せを変えることによつて、120~160℃の範囲内において適当な範囲に転移温度をもつ合金を得ることができる。

上述の光ディスク記録媒体は、情報を書き込む場合は、記録層にパワーの高いレーザ光を照射して溶融させてから室温に自然放冷させると、 10^6 ℃/sec以上の冷却速度で急冷されて π 相に転移し、情報の書き込みができると共に、 π 相の媒体にパワーの小さいレーザ光を照射すると混相へ相転移し情報は消去できるので、記録媒体に再書き込みが可能になる。

<実施例>

以下、本発明の代表的な実施例について説明する。

実施例1

(a) 光ディスク記録媒体の作製

InおよびSbをそれぞれ30重量%および70重量%の割合で混合した素材を、石英るつぼ中に入れ、高周波加熱炉中で645℃に加熱溶融した後、炉内自然放冷して $In_{0.3}Sb_{0.7}$ 材料を得ることができた。

次いで、第3図に示すように、ベルジャ1内上部に径20cmのポリメチルアクリレート(以下、「PMMA」という。)製円板2を支持器3で保持すると共に、ベルジャ1内に、上記工程で得られた $In_{0.3}Sb_{0.7}$ 材料4を入れたジルコニア製るつぼ5、電子ビーム発生源6を配置し、排気装置7によりベルジャ1内を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torrに排気し、電子ビーム発生源6からるつぼ5内の $In_{0.3}Sb_{0.7}$ 材料4に電子ビームを照射し、 $In_{0.3}Sb_{0.7}$ を蒸発させ円板2表面に $In_{0.3}Sb_{0.7}$ 合金膜を蒸着させた。ついで、ベルジャ1内を常圧にもどし、円板2を自然放冷した。

得られたPMMA円板2(以下、「試料№1」という。)上の $In_{0.3}Sb_{0.7}$ 合金膜の膜厚を測定したところ250Åであつた。

(b) 光ディスク記録媒体の性能

上述の工程によつて得られた試料№1の $In_{0.3}Sb_{0.7}$ 合金膜面を上に向け、第4図に示す書き込み・再生装置によつて性能を測定した。

第4図に示す書き込み・再生装置において、書き込み側は、情報入力源10、書き込み制御装置11、GaAs半導体レーザ12、集光レンズ13、ミラー14からなつており、試料への書き込み時のGaAs半導体レーザの光出力は8mWで行つた。

再生側は、GaAs半導体レーザ15、集光レンズ16、ビームスプリッタ17、トラッキングミラー18、光検出器19、再生出力制御装置20、テレビモニタ21とからなつており、上述のGaAs半導体レーザ12の光出力で書き込まれた記録を、GaAs半導体レーザからの光出力を0.8mWにして、光検出器19に得られる

再生信号を再生装置20を介して搬送波対雑音比(以下、「C/N比」という。)を調べたところ55%であつた。

さらに、上記C/N比測定終了後、試料皿1の情報書き込み面を、出力4mWのGaAs半導体レーザ光で走査したところ、書き込み情報を消去することができた。

実施例2

蒸発源として $\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55}$ 材料を用いた他は実施例1と同様の方法でPMMA円板上に、250Å厚の $\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55}$ 合金膜を形成した試料を得た。この試料皿2について、実施例1と同じ方法にしたがつて、C/N比を測定したところその値は55%であつた。また、この試料皿2に書き込まれた情報は、5mWのGaAs半導体レーザ光で試料面を走査することによつて消去することができた。

実施例3

蒸発源として、それぞれ $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.9}\text{Au}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.9}\text{Au}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.9}\text{Au}_{0.2}$ 、

$(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.9}\text{Au}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.8}\text{Ag}_{0.2}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.8}\text{Ag}_{0.2}$ 、 $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.8}\text{Ag}_{0.2}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.8}\text{Ag}_{0.2}$ 、 $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.8}\text{Pd}_{0.2}$ 、 $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.9}\text{Ga}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.9}\text{Ga}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.9}\text{Ga}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.45}\text{Sb}_{0.55})_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$ 、 $(\text{In}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$ を用いた以外は、実施例1と同様の合金膜蒸着方法およびC/N比測定方法によりC/N比を測定したところ、いずれもその値は55%であつた。

実施例4

実施例1、2、3によつて作製された各試料を、蒸着源の材料4として MgF_2 を用いた以外は第3図と同じ装置および方法によつて、各試料の合金膜上に保護膜として MgF_2 の蒸着膜を1,000Å~2,000Å厚に被着させ、第4図の装置によつてC/N比を測定したところ、書き込みレーザ出力を10~13mWにし、消去時には5~8mWであり、記録再生には1~1.5mWを必要とすることが判つた。

また、C/N比は55%で、保護膜を被着しないものと同じことが判つた。

また、本実施例の保護膜は MgF_2 を使用したものについて説明したが、他の弗化物 CeF_3 、 AlF_3 、又は TeO_2 、 V_2O_5 、 V_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 などの酸化物膜を保護膜として形成させた場合にも、同様の結果を得た。

上記実施例において、PMMA製円板上への $(\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x)_{1-y}\text{M}_y$ 合金の蒸着膜は真空蒸着法によつて被着させる方法について説明したが、真

空蒸着法でなく、スパッタ法によつて形成させたものでもよい。また、使用した基板もPMMA製のものについて示したが、アクリル、ガラス、Alなどの材料を使用してもよいが、ガラス、Alなどの高熱伝導性材料を使用する場合は、基板と合金膜との中間に熱絶縁層を500Å~0.2mm程度形成させた方がよい。

<発明の効果>

以上の説明から明らかなように、本発明による光ディスク記録媒体は、

- ① さらに Te、 TeO_x など従来の光ディスク記録媒体の相転移温度が10℃~60℃と低いため、光ディスクの使用時中の温度上昇や、使用停止中の周囲温度上昇があつても書き込み情報が消去されてしまうが、本発明の光ディスク記録媒体においては120℃~160℃になつてはじめてπ相、混相間の相転移がおこるにすぎない。したがつて、書き込み情報の安定性が高い。しかも、光ディスク記録媒体の使用状況に合わせて、用いる記録媒体

の素材の種類、組み合わせ割合を適当に選ぶことによつて相転移温度を120℃～160℃の間で自由に選択できる。

- ② GaAs 半導体レーザ（他のレーザであつてもよい）の8～13 mWの光出力で情報の書き込みが可能であり、得られる再生信号のC/N比は55多程度であり、従来のTe、TeO_xを使用した光ディスク記録媒体のC/N比が60多程度であるのに比べて必ずしも高いとはいえないが、書き込んだ情報の安定性が高く、繰り返し再生できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光ディスク記録媒体のIn_{1-x}Sb_x合金のπ相形成時の組成依存性とπ相から混相への相転移温度との関係を示す特性図、第2図は(In_{1-x}Sb_x)_{1-y}My合金におけるπ相形成の組成依存性とπ相から混相への相転移温度との関係を示す特性図、第3図は実施例の光ディスク記録媒体作製に使用する真空装置の概略構成図、第4図は実施例の光ディスク記録

媒体の性能測定に利用した書き込み・再生装置の概略構成図である。

図面中、

- 1 … ベルジヤ、
- 2 … PMMA基板、
- 4 … 蒸着材料、
- 10 … 情報入力源、
- 12, 15 … GaAs 半導体レーザ、
- 17 … ビームスプリッタ、
- 19 … 光検出器、
- 20 … 再生出力制御装置、
- 21 … テレビモニタ。

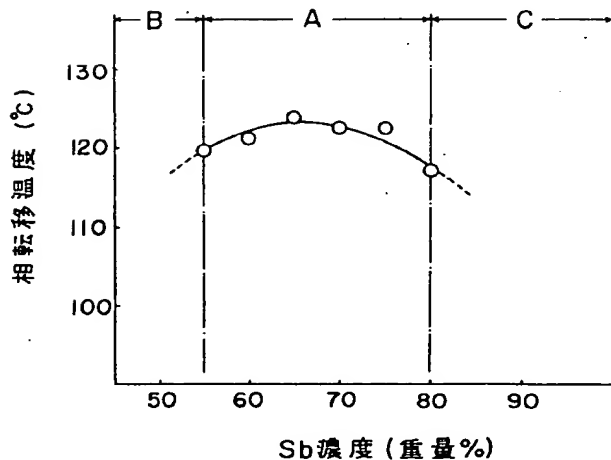
特許出願人

日本電信電話公社

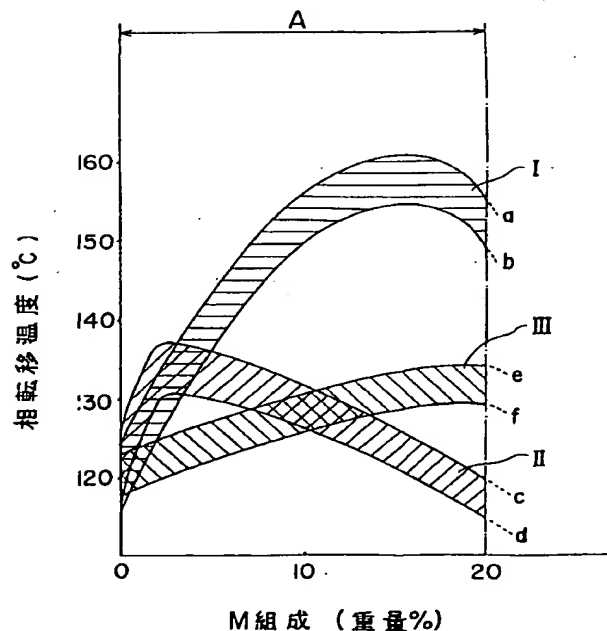
代理人

弁理士 光石 士郎 他1名

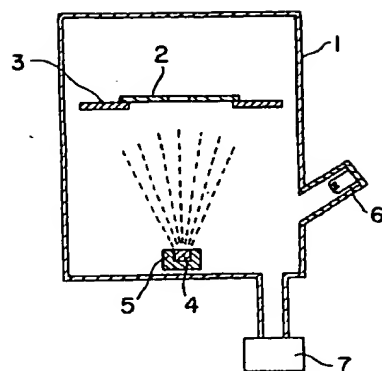
第1図



第2図



第 3 図



第 4 図

